Über die Beziehungen zwischen Molekulargrösse und Eigenschaften bei Azofarbstoffen

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

vorgelegt der hohen Mathematischen-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

von

OSKAR BRAUN

aus Wyhlen (Baden)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1934.

Über die Beziehungen zwischen Molekulargrösse und Eigenschaften bei Azofarbstoffen

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

vorgelegt der hohen Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

von

OSKAR BRAUN

aus Wyhlen (Baden)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1934.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 27. Juni 1933.

Prof. Dr. *M. Reinhard*,
Dekan.

Herrn *Oskar Braun* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 30. Juni 1933 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über die Beziehungen zwischen Molekulargrösse und Eigenschaften bei Azofarbstoffen

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

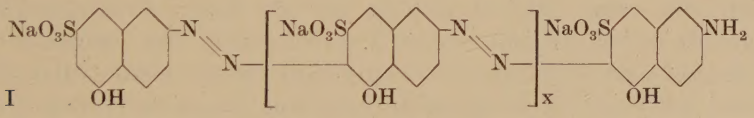
Sonderabdruck aus Helv. Chimica Acta, Volumen XVI
Fasciculus Quartus.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Darstellung von azohomologen Farbstoffen mit höherer Molekulargrösse (II).

In einer Reihe von Arbeiten wurde das Problem behandelt, Beziehungen zwischen der Konstitution von Azofarbstoffen und ihren Eigenschaften zu suchen, wobei die Beziehungen zwischen Konstitution und Dispersitätsgrad[1]) bzw. Konstitution und Substantivität im Vordergrunde des Interesses standen. Diese Beziehungen liessen sich in einer Reihe von vorläufigen Erfahrungssätzen formulieren[2]); diese sind aber bei genauer Betrachtung recht kompliziert und bedürfen noch der weiteren experimentellen Ergänzung.

Ein Spezialfall dieses allgemeineren Problems besteht in der Aufgabe, Beziehungen zwischen der Molekulargrösse von Farbstoffen und ihren Eigenschaften zu suchen. Zu diesem Zweck haben *P. Ruggli* und *A. Zimmermann*[3]) durch mehrfaches Hintereinanderkuppeln von Molekeln der J-Säure (2-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure) eine Reihe von Farbstoffen der allgemeinen Formel I dargestellt, die wir als azohomologe Reihe bezeichnen wollen. Die einzelnen Farbstoffe, welche bis jetzt erhalten wurden, sind der Kürze halber 2J, 3J, 4J, 5J und xJ genannt worden.



I

Ihre Darstellung bot zwei Schwierigkeiten: einerseits mussten die Bedingungen der Kupplung besonders sorgfältig gewählt werden, um die „Selbstkupplung“[4]) zu vermeiden, anderseits war es schwierig, die Molekulargrösse der fertigen Farbstoffe durch eine unabhängige Methode zu bestätigen. Die hierzu versuchte Titration der endständigen Aminogruppe mit salpetriger Säure ergibt nämlich bei den grösseren Molekeln einen so geringen Verbrauch an Nitrit, dass sie ungenau wird.

---

[1]) Vgl. z. B. Helv. **14**, 101 ff. (1931).
[2]) *P. Ruggli*, Koll.-Ztschr. **63**, 129 (1933) und frühere Arbeiten.
[3]) Helv. **14**, 127 (1931). [4]) Helv. **14**, 132 (1931).

In der vorliegenden Arbeit wurden daher neue Serien von Azofarbstoffen auf Grund der folgenden Gesichtspunkte dargestellt. Um die Molekulargrösse nachträglich durch chemische Analyse kontrollieren zu können, wurde die Anfangskomponente durch Einführung eines Fremdelementes gekennzeichnet, und zwar in einer Reihe durch Brom, in einer andern durch Chlor. Da jede bei der Kupplung hinzukommende Komponente des Farbstoffs eine Sulfogruppe „mitbringt", konnte die Molekulargrösse durch quantitative Bestimmung von Halogen und Schwefel und Berechnung ihres Atomverhältnisses ermittelt werden, auch wenn der Farbstoff infolge eines Wassergehaltes nicht 100-prozentig war. Allerdings wird die „Homogenität" der Molekel hierbei insofern gestört, als die Anfangskomponente den Charakter einer Fremdkomponente annimmt.

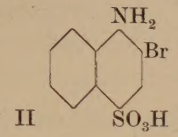
Anschliessend an den früheren Gedankengang hätte man z. B. die erste Molekel J-Säure in bromierter Form verwenden können. J-Säure gibt nach *G. Heller*[1]) bei der Bromierung ein Tetrabrom-2-amino-5,8-naphtochinon oder unter andern Bedingungen eine Dibrom-J-Säure, deren Bromierungsort noch nicht bestimmt ist. Es war aber wünschenswert, anstelle der J-Säure eine hydroxylfreie Aminkomponente als Anfangsglied zu verwenden, um die oben erwähnte Selbstkupplung auf der Hydroxylseite dieser Anfangskomponente von vornherein auszuschliessen. Und da durch die Bromierung ohnehin die Identität der Anfangskomponente mit den folgenden Komponenten aufgehoben wurde, konnte man die Anfangskomponente beliebig wählen. Nötig war eine Aminogruppe zwecks Diazotierung, wünschenswert ferner eine Sulfogruppe aus Gründen der Löslichkeit. Es kam also eine zur Bromierung geeignete Naphtylamin-sulfosäure in Frage, die möglichst leicht zugänglich sein sollte. Mit Rücksicht auf die rasche Verringerung des Bromgehaltes bei zunehmender Vergrösserung der Molekel sollte diese Naphtylamin-sulfosäure wenigstens zwei Atome Brom aufnehmen. Mit einer Tribromverbindung war kaum zu rechnen, zumal höhere Bromierungen in dieser Reihe oft zu Komplikationen führen und stärker bromierte Amine bisweilen nicht mehr normal diazotierbar sind.

Wir untersuchten zunächst die Bromierung der bekannten Naphtionsäure (1-Naphtylamin-4-sulfosäure). Von dieser sind keine Bromsubstitutionsprodukte in Substanz beschrieben, doch gibt *Vaubel*[2]) an, dass ihre Lösung mit Brom (aus Kaliumbromid, verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbromat) unter Aufnahme eines Bromatoms titrierbar ist. Da mit der Möglichkeit zu rechnen war, dass

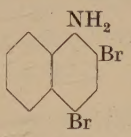
[1]) Z. angew. Ch. **43**, 1132 (1930).

[2]) *Vaubel*, Ch. Ztg. **17**, 1256, 1897 (1893); vgl. auch *Lunge-Berl*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden IV, 893 (7. Auflage).

sie bei einer präparativen Bromierung mehr Brom aufnähme, haben wir die Bromierung der wässrigen Lösung mit flüssigem Brom untersucht, doch trat auch hier nur ein Bromatom ein. Die Brom-naphtionsäure hat ohne Zweifel die Formel II einer 2-Bromverbindung.



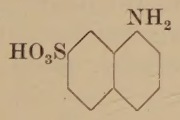
II



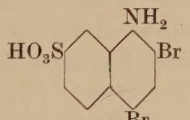
III

Treibt man die Bromierung weiter, so wird, namentlich beim Erwärmen, sehr leicht die Sulfogruppe abgespalten und ebenfalls durch Brom ersetzt, so dass man 2,4-Dibrom-1-naphtylamin (Formel III) erhält. Auch die Bromierung der Acetyl-naphtionsäure führt leicht unter Elimination der Sulfogruppe zum Acet-4-brom-1-naphtylamid.

Wir wandten uns dann solchen Naphtylamin-sulfosäuren zu, welche die Sulfogruppe im nicht aminierten Kern tragen, da hier wenigstens mit der Aufnahme von zwei Bromatomen ohne Elimination der Sulfogruppe zu rechnen ist. Am leichtesten zugänglich sind die beiden *Cleve*-Säuren, d. h. die 1-Naphtylamin-6-sulfosäure und die 1-Naphtylamin-7-sulfosäure. Nach einigen Vorversuchen wählten wir die 1,7-Verbindung (Formel IV), da sie nach Literaturangaben[1]) bei der Titration mit nascierendem Brom drei Bromatome aufnehmen soll; wir erhielten bei der Titration keinen deutlichen Endpunkt. Bei der präparativen Bromierung in wässriger Lösung bzw. Suspension wurden bei langsamem Zusatz von drei Mol flüssigen Broms, die für den Eintritt von drei Bromatomen berechnet sind, nur zwei Atome aufgenommen. Da diese sehr glatt aufgenommen werden, haben wir weiterhin nur die berechnete Menge angewandt. Der Dibrom-*Cleve*-Säure erteilen wir die Formel einer 2,4-Dibrom-1-naphtylamin-7-sulfosäure (V). Dass in der Tat die ortho- und para-Stellung zur Aminogruppe besetzt ist, geht daraus hervor, dass die Verbindung mit Diazo-sulfanilsäure nicht mehr kuppelt, während gewöhnliche *Cleve*-Säure hierbei einen roten Farbstoff bildet.



IV

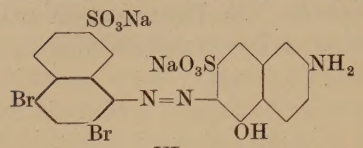


V

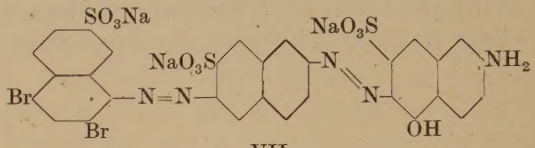
Die Dibrom-*Cleve*-Säure ist normal diazotierbar und gibt mit alkalischer J-Säure den braunstichig roten Farbstoff VI, den wir kurz als Br_2Cleve → J bezeichnen. In diesem ist die Aminogruppe

[1]) *Vaubel*, Ch. Ztg. **17**, 1256, 1897 (1893); vgl. auch *Lunge-Berl*, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden IV, 893 (7. Auflage).

wieder diazotierbar und gibt mit einem weiteren Mol alkalischer J-Säure den violettstichig roten Farbstoff Br_2Cleve → J → J (VII).



VI



VII

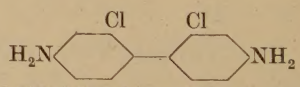
Weitere Wiederholungen der Operation führen zu den violetten Farbstoffen Dibrom-*Cleve*-Säure → J → J → J (kurz Br_2Cleve → 3J) und Dibrom-*Cleve*-Säure → J → J → J → J (Br_2-Cleve → 4J). Mit zunehmender Grösse der Molekel verläuft die Diazotierung langsamer, aber noch normal. Über den letztgenannten Farbstoff konnte die Reihe aber nicht hinausgeführt werden, weil keine Diazotierung mehr eintrat; die zugesetzte salpetrige Säure liess sich am nächsten Tage mit Sulfanilsäure vollständig zurücktitrieren.

Zum Vergleich wurden noch die Farbstoffe Br_2-Cleve → *β*-Naphtol (rot, schwerlöslich), *Cleve*-Säure → J-Säure und Bromnaphtionsäure → J-Säure dargestellt. Alle liessen sich durch Umkrystallisieren aus Wasser-Alkohol reinigen.

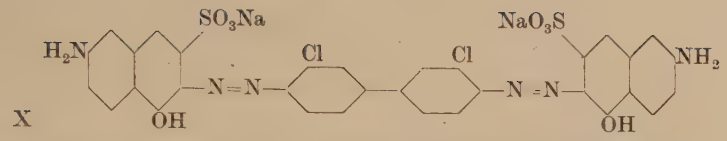
Das Vergrösserungsprinzip wurde weiterhin auf eine andere Farbstoffklasse, die Benzidinfarbstoffe, angewandt, weil hier eine bedeutendere Vergrösserung in einer Operation ausführbar ist, indem Tetrazo-benzidin bei der Kupplung jeweils zwei Mol Kupplungskomponente auf einmal aufnimmt. Auch das Benzidin musste als Anfangskomponente durch Halogenierung gekennzeichnet werden, um eine Analyse der Farbstoffe zu ermöglichen, und zwar verwendeten wir zwei isomere Dichlor-benzidine, die uns von der *Gesellschaft für chemische Industrie in Basel* freundlichst überlassen wurden.

Das 3,3′-Dichlor-4,4′-diamino-diphenyl (Formel VIII), welches aus o-Nitro-chlorbenzol erhalten wird, soll kurz als o,o′-Dichlorbenzidin bezeichnet werden; das aus m-Nitro-chlorbenzol erhältliche 2,2′-Dichlor-4,4′-diamino-diphenyl (IX) wird m,m′-Dichlor-benzidin genannt. Solche Isomerenpaare spielen in der Theorie der Substantivität eine Rolle, weil ziemlich weitgehend die Regel gilt, dass die o-substituierten Benzidine (ortho mit Bezug auf die Aminogruppe) substantive Farbstoffe, m-substituierte hingegen nicht substantive Farbstoffe geben.

VIII

IX 

Aus der Tetrazoverbindung des o,o′-Dichlor-benzidins wurde durch Kuppeln mit alkalischer J-Säure der Farbstoff X dargestellt, der mit dem technischen Oxaminviolett (Benzidin → 2J) nahe verwandt ist.



Die Aminogruppen der beiden J-Säurereste wurden weiter diazotiert und mit J-Säure gekuppelt. wobei der Farbstoff

J ← J ← o,o′-Dichlor-benzidin → J → J

erhalten wurde, der kurz als Cl_2-Benzidin → 4J bezeichnet sei. Durch Wiederholung der Diazotierung und Kupplung kann man zwar den Farbstoff

J ← J ← J ← o,o′-Dichlor-benzidin → J → J → J

oder Cl_2-Benzidin → 6J erhalten; da aber in diesem Fall die Diazotierung schon ziemlich langsam verläuft, wurde eine andere Darstellung bevorzugt, indem Tetrazo-dichlor-benzidin mit zwei Mol des früher beschriebenen[1]) fertigen Farbstoffs J → J → J alkalisch gekuppelt wurde.

In analoger Weise wurden die entsprechenden Farbstoffe aus m,m′-Dichlor-benzidin dargestellt, nur mit dem Unterschied, dass hier schon der Tetrakis-azofarbstoff m,m′-Cl_2Benzidin → 4J durch Kuppeln des tetrazotierten Dichlor-benzidins mit zwei Mol des fertigen Farbstoffs J → J gewonnen wurde.

Die Reinigung dieser Farbstoffe bot wesentlich grössere Schwierigkeiten als die der oben genannten Dibrom-*Cleve*-Serie. Nur der Farbstoff m,m′-Dichlor-benzidin → 2J liess sich direkt umkrystallisieren. Die andern konnten nur durch Elektrolyte aus ihrer Lösung abgeschieden werden, wobei zu bedenken war, dass mit Rücksicht auf die vorzunehmende Chlor- und Schwefelbestimmung weder ein Chlorid noch ein Sulfat zu verwenden war. Die Reinigungsmethoden für solche Farbstoffe sind wiederholt in der Literatur besprochen worden[2]). Die Reinigung durch Diffusion dauert mehrere Monate und führt oft unter Hydrolyse zu sauren Salzen. Wir haben daher zum Teil die früher von *E. Knecht* empfohlene Fällung mit Ammoniumcarbonat angewandt, weil sich dieses nachträglich durch Erwärmen des trockenen Farbstoffs leicht vertreiben lässt. Leider wurde uns erst gegen Ende unserer Versuche die Arbeit von *C. Robinson* und *H. A. T. Mills*[3]) bekannt, welche feststellten, dass hierbei die Natriumsalze teilweise in Ammoniumsalze übergehen können, was wir bestätigen können. Doch glauben wir, dass das Verhalten der Farbstoffe durch diesen Austausch des Kations nicht prinzipiell verändert wird. Bei einem Farbstoff (o-Cl_2-Benzidin → 6J) haben wir die gute Reinigungsmethode der englischen Autoren angewandt;

[1]) *P. Ruggli* und *A. Zimmermann*, Helv. **14**, 139 (1931).
[2]) Vgl. z. B. *P. Ruggli*, Koll. Z. **63**, 129 (1933).
[3]) Proc. Royal Soc. A **131**, 576, 596 (1931).

sie besteht in einer wiederholten Umfällung mit 40-proz. Natriumacetatlösung, bis die von der Kupplung herrührenden Chlorionen verschwunden sind. Dann wird aus dem abgesaugten Farbstoff das Natriumacetat durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol entfernt, bis die Kakodylreaktion ausbleibt.

Der *Gesellschaft für chemische Industrie in Basel* sprechen wir für die freundliche Überlassung der Ausgangsmaterialien unsern verbindlichsten Dank aus.

Experimenteller Teil.

Brom-naphtionsäure (Formel II).

Da die freie Naphtionsäure in Wasser schwer löslich ist, wurde mit dem reinen Natriumsalz (mit $4\,H_2O$) angefangen, obwohl die Lösung bei der Bromierung sofort sauer wird. 31,3 g Natriumnaphtionat (0,1 Mol) wurden in 130 cm³ Wasser von Zimmertemperatur gelöst. In diese Lösung liess man aus einem Tropftrichter, dessen unteres Ende als Kapillare in die Flüssigkeit eintauchte, unter kräftigem Rühren innerhalb 30 Minuten 16 g Brom (0,2 Atome) eintropfen. Das Brom wurde sofort verbraucht, und die freie Bromnaphtionsäure fiel als grau bis schwach rosa gefärbter Niederschlag aus, der sofort abgesaugt wurde.

Zur Reinigung wurde die feuchte Paste mit heissem Wasser angeteigt und wiederholt mit viel heissem Wasser ausgezogen. Die Filtrate gaben, am besten nach Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure, nadelförmige Krystalle. Bei einigen Darstellungen wurde die Säure in verdünntem Ammoniak gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Nach Trocknen auf dem Wasserbad und bei 110° war sie rein.

0,1001 g Subst. gaben 0,0620 g AgBr
15,181 mg Subst. gaben 11,740 mg $BaSO_4$
$C_{10}H_8O_3NBrS$ Ber. Br 26,46 S 10,61%
Gef. „ 26,36 „ 10,62%

Eine stärkere Bromierung, namentlich in der Wärme, verlief unter Abspaltung der Sulfogruppe, und es entstand ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der nach Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 115° zeigte und sich als 2,4-Dibrom-1-naphtylamin erwies.

0,1325 g Subst. gaben 0,1650 g AgBr
$C_{10}H_7NBr_2$ Ber. Br 53,11 Gef. Br 52,99%

Auch das Acetylderivat, welches durch Erwärmen von 3 g mit 10 cm³ Essigsäure-anhydrid erhalten und aus Alkohol umkrystallisiert wurde, zeigte den richtigen Smp. 226° des Acetyldibrom-naphtylamins.

Eine Bromierung der Acetyl-naphtionsäure führte zu farblosen Kryställchen, die keinen Schwefel enthielten, den Smp. 190° zeigten und mit Acet-4-brom-1-naphtylamid identisch waren[1])

[1]) *R. Meldola*, B. **11**, 1906 (1878); Smp. 193°.

(Analyse); durch Verseifung mit Eisessig-Salzsäure wurde das 4-Brom-naphtylamin erhalten.

1-Amino-2,4-dibrom-naphtalin-7-sulfosäure („Dibrom-Cleve-Säure") (Formel V).

Das technische Gemisch der beiden *Cleve*-Säuren, der 1-Naphtylamin-6- und -7-sulfosäure wurde vermittelst der leichteren Aussalzbarkeit des Natriumsalzes der 1,7-Säure[1]) getrennt und das letztere Salz für die Versuche verwendet.

12,3 g *Cleve*-Salz-1,7 (0,05 Mol) wurden in 80 cm³ heissem Wasser gelöst und 40 cm³ konz. Salzsäure zugesetzt, wobei die freie Säure ausfiel. Nach Erkalten wurden unter Rühren in 40 Minuten 16 g Brom (0,2 Atome) unter die Oberfläche zugetropft, wobei eine violette Färbung auftrat. Nach Stehen über Nacht wurde der Niederschlag abgesaugt. Die feuchte Paste wurde nach Anteigen in 400 cm³ siedendes Wasser eingetragen. Auf Zugabe von 3 cm³ Ammoniak ging alles in Lösung. Nach dem Filtrieren wurde die heisse Lösung mit 5 cm³ Salzsäure versetzt, worauf beim Erkalten die Dibrom-*Cleve*-Säure ausfiel. Die Reinigung wurde wiederholt; schöne Nadeln erhält man besonders beim Umkrystallisieren ohne Zusatz.

Eine Lösung von 6 g in 400 cm³ heissem Wasser wurde langsam mit 20 g Natriumacetat versetzt, nach Erkalten das *Cleve*-Natrium abgesaugt, erneut in heissem Wasser gelöst und nach teilweisem Erkalten vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure angesäuert. Die schönen Nadeln waren aschefrei und wurden bei 130° getrocknet.

0,1530 g Subst. gaben 0,1512 g AgBr
0,1792 g Subst. gaben 0,1110 g $BaSO_4$
$C_{10}H_7O_3NBr_2S$ Ber. Br 41,96 S 8,42%
Gef. „ 42,09 „ 8,51%

Noch zweckmässiger ist die Überführung des rohen Bromierungsproduktes in das prächtig krystallisierende Kaliumsalz, welches beim Erwärmen der Säure mit verdünnter Kalilauge oder besser mit Kaliumchloridlösung entsteht. Es wurde aus kaliumchloridhaltigem Wasser und dann aus reinem Wasser umkrystallisiert. Die hellgrauen verfilzten Nadeln waren nach Trocknen auf dem Wasserbad wasserfrei.

3,960 mg Subst. gaben 0,1151 cm³ N_2 (16°, 717 mm)
5,905 mg Subst. gaben 5,300 mg AgBr
4,450 mg Subst. gaben 2,600 mg $BaSO_4$
$C_{10}H_6O_3NBr_2SK$ Ber. N 3,34 Br 38,13 S 7,65%
Gef. „ 3,24 „ 38,19 „ 8,02%

Für die Darstellung der Farbstoffe wurde die freie Säure verwendet.

[1]) Vgl. *H. E. Fierz-David*, Grundlegende Operationen der Farbenchemie.

Farbstoffe aus 1-Amino-2,4-dibrom-naphtalin-7-sulfosäure („Dibrom-*Cleve*-Säure").

Mono-azofarbstoff Dibrom-Cleve-Säure → J-Säure (Formel VI).

0,02 Mol Dibrom-*Cleve*-Säure oder 7,62 g eines 100-proz. Produktes wurden mit 30 cm³ Wasser angeteigt und 40 g Eis zugegeben. Zu dieser Suspension wurden 0,04 Mol Salzsäure (4 cm³ einer 10-n. Säure) zugegeben und mit 0,02 Mol Natriumnitrit (4 cm³ einer 36-proz. Lösung) bei 0° diazotiert. Nach 15 Minuten war die Diazotierung beendigt. Nach einer weiteren Viertelstunde wurde die Suspension der gelben Diazoverbindung unter gutem Rühren innerhalb 20 Minuten in eine eiskalte Kupplungslösung eingetragen, die aus 0,02 Mol J-Säure (5,2 g eines 92-proz. Produktes), 0,07 Mol Natronlauge, 30 cm³ Wasser und 30 g Eis bereitet war.

Sofort trat eine bordeauxrote Färbung auf, und der Farbstoff fiel vollständig aus. Er wurde noch 2 Stunden bei 0° und 1 Stunde bei Zimmertemperatur gerührt, nach Stehen über Nacht abgesaugt und auf Ton getrocknet. Die Ausbeute betrug 9 g. Eine bei 130° getrocknete Probe dieses Rohproduktes erwies sich bei der Titration mit Titantrichlorid als 85-proz.

Zur Analyse wurde der Farbstoff in 700 cm³ Wasser durch kurzes Kochen gelöst und rasch filtriert. Beim langsamen Abkühlen fiel er in feinen Kryställchen aus, die abgesaugt, auf dem Wasserbad und schliesslich mehrere Stunden bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden.

0,1512 g Subst. gaben 0,0840 g AgBr
0,1621 g Subst. gaben 0,1131 g $BaSO_4$
$C_{20}H_{12}O_7N_3Br_2S_2Na_2$ Ber. Br 23,64 S 9,46%
Gef. „ 23,64 „ 9,37%

Disazo-farbstoff Dibrom-Cleve-Säure → J-Säure → J-Säure (Formel VII).

Die aus 0,02 Mol Dibrom-*Cleve*-Säure bereitete Paste des Farbstoffs Dibrom-*Cleve* → J-Säure (voriges Präparat, 14 g feuchte Paste) wurde nach Anteigen mit wenig heissem Wasser in 150 cm³ Wasser von 70° eingerührt. Sie wurde zur Lösung bzw. guten Quellung 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und dann auf 0° abgekühlt. Nach Zugabe von 20 g Eis und 0,05 Mol konz. Salzsäure (5 cm³ 10-n. Säure) wurde mit 0,022 Mol Natriumnitrit (4,4 cm³ einer 36-proz. Lösung) diazotiert, wobei die Farbe in Violett überging. Nach 2-stündigem Stehen wurde die Suspension der Diazoverbindung unter gutem Rühren innerhalb 20 Minuten in eine eiskalte Kupplungslösung eingetragen, die aus 0,02 Mol J-Säure (5,2 g eines 92-proz. Produktes), 0,08 Mol Natronlauge, 30 cm³ Wasser und 20 g Eis bereitet war.

Sofort trat eine dunkel rotviolette Färbung auf und der Farbstoff fiel teilweise aus. Nach 4-stündigem Rühren und Stehen über Nacht wurde er auf 70° erwärmt und mit 20% des Volums an festem Kochsalz ausgesalzen. Nach Erkalten und Absaugen wurden 25 g der Paste mit wenig heissem Wasser unter Zusatz von Alkohol angeteigt und in 500 cm³ kochendes Wasser eingerührt, nach kurzem Aufkochen filtriert und unter Rühren auf 200 cm³ eingedampft. Zu der ziemlich dickflüssigen heissen Lösung wurden 200 cm³ heisser Alkohol langsam zugegeben, wobei der Farbstoff fein verteilt ausfiel. Nach Erkalten wurde er abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet, doch enthielt er noch viel Wasser, da er nach der Titration mit Titantrichlorid nur 70-proz. war.

Zur Analyse wurde die Substanz nochmals in gleicher Weise aus ihrer konz. wässrigen Lösung durch Alkohol umgefällt, auf dem Wasserbad und dann 6 Stunden bei 150° getrocknet.

0,1519 g Subst. gaben 0,0501 g AgBr
0,1519 g Subst. gaben 0,0931 g $BaSO_4$
$C_{30}H_{16}O_{11}N_5Br_2S_3Na_3$ Ber. Br 16,87 S 10,16%
Gef. „ 14,03 „ 8,42%

Der Farbstoff war also 83-proz. und enthielt 17% Wasser, wie übereinstimmend aus der Brom- und Schwefelbestimmung hervorgeht.

Atomverhältnis Ber. S : Br = 3 : 2
Gef. S : Br = 3 : 2,007

Trisazo-farbstoff Dibrom-Cleve-Säure → J → J → J.

Eine doppelte Portion des vorhin beschriebenen Disazo-farbstoffs Dibrom-Cleve → 2J, ausgehend von 0,04 Mol Dibrom-*Cleve*-Säure, wurde als Paste mit 100 cm³ Wasser angeteigt und nach Zusatz von weiteren 200 cm³ heissen Wassers 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Kühlung auf 0° wurden 0,2 Mol Salzsäure (20 cm³ 10-n. Säure) zugegeben und mit 0,044 Mol Natriumnitrit diazotiert, wobei die Farbe von Rotviolett nach Blauviolett überging. Nach 2-stündigem Stehen wurde die Suspension der Diazoverbindung in 20 Minuten unter Rühren in eine eiskalte Kupplungslösung eingetragen, die aus 0,04 Mol J-Säure, 0,3 Mol Natronlauge, 30 cm³ kaltgesättigter Sodalösung, 100 cm³ Wasser und 50 g Eis bereitet war.

Der dunkelviolette Farbstoff fiel vollständig aus. Er wurde noch 4 Stunden gerührt, über Nacht stehen gelassen, abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Ausbeute betrug 30 g und das Produkt war nach der Titration 72-proz.

Zur Reinigung wurden 3 g Rohprodukt mit 10 cm³ heissem Wasser verrieben, in 200 cm³ kochendes Wasser eingetragen und nach erfolgter Lösung rasch filtriert. Nachdem die heisse Lösung mit 200 cm³ kochendem Alkohol versetzt war, fiel beim Erkalten

ein feiner krystalliner Niederschlag aus, der nach Absaugen und Trocknen auf dem Wasserbad 2,5 g wog. Die Reinigung mit Wasser-Alkohol wurde wiederholt und das Produkt nur auf dem Wasserbad getrocknet, da es nur auf das Atomverhältnis S : Br ankam.

0,1493 g Subst. gaben 0,0361 g AgBr und 0,0900 g $BaSO_4$
Atomverhältnis Ber. S : Br = 4 : 2
Gef. S : Br = 4 : 1,995

Tetrakis-azofarbstoff Dibrom-Cleve-Säure → J → J → J → J.

0,1 Mol des auf dem Wasserbad getrockneten Farbstoffs Dibrom-*Cleve*-Säure → 3J (voriges Präparat) wurden mit heissem Wasser angerieben und mit 300 cm³ siedendem Wasser verdünnt. Nach 4-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad und Abkühlen auf 0° wurde mit 0,2 Mol Salzsäure und 0,04 Mol Natriumnitrit diazotiert. Nach 2-stündigem Rühren wurde in eine Kupplungslösung aus 0,02 Mol J-Säure, 0,35 Mol Natronlauge, 100 cm³ Wasser und 50 g Eis eingetragen, wobei sich die Farbe kaum mehr veränderte und der Farbstoff teilweise ausfiel. Er wurde weitere 6 Stunden gerührt, über Nacht stehen gelassen, auf 70° erwärmt und mit dem gleichen Volum heisser kaltgesättigter Kochsalzlösung versetzt. Beim langsamen Erkalten fiel der Farbstoff feinkrystallin aus; er wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Zur Reinigung wurden 15 g Rohprodukt mit wenig heissem Wasser verrieben und in 150 cm³ kochendes Wasser eingetragen. Nach 10 Minuten langem Kochen wurden bei 80° 200 cm³ kochender Alkohol zugegeben, worauf der Farbstoff feinverteilt ausfiel. Nachdem diese Reinigung noch zweimal wiederholt war, wurde er mehrere Stunden unter zeitweiligem Verreiben auf dem Wasserbad getrocknet; auf eine scharfe Trocknung wurde auch hier verzichtet.

0,1678 g Subst. gaben 0,0277 g AgBr und 0,0880 g $BaSO_4$
Atomverhältnis Ber. S : Br = 5 : 2
Gef. S : Br = 5 : 1,96

Einige weitere Vergleichsfarbstoffe.

Brom-naphtionsäure → J-Säure.

30,2 g 2-Brom-naphtionsäure (0,1 Mol) wurden in 300 cm³ Wasser unter Zusatz von 0,1 Mol Natronlauge gelöst und mit 0,1 Mol Natriumnitrit versetzt. Bei Zusatz von 0,3 Äquiv. Schwefelsäure zu der gekühlten Lösung fiel sofort die gelbe Diazoverbindung aus. Nach halbstündigem Stehen wurde sie mit einer Lösung gekuppelt, die aus 0,1 Mol J-Säure, 0,35 Mol Natronlauge, 50 cm³ Wasser und 50 g Eis bereitet war. Nach längerem Rühren und Stehen über Nacht wurde heiss ausgesalzen; Ausbeute 45 g.

Die Reinigung wurde ähnlich wie früher durch Versetzen der heissen konzentrierten wässrigen Lösung mit Alkohol vorgenommen, wobei der Farbstoff schön krystallisierte. Nach Wiederholung dieser Operation und Trocknen bei 140° war der Farbstoff analysenrein.

0,1818 g Subst. gaben 0,0580 g AgBr
0,2008 g Subst. gaben 0,1592 g $BaSO_4$
$C_{20}H_{12}O_7N_3BrS_2Na_2$ Ber. Br 13,40 S 10,76%
Gef. „ 13,50 „ 10,89%

0,1 g verbrauchten bei der Titration mit Titantrichlorid unter Rücktitration mit Methylenblau 6,74 cm³ 0,1-n. $TiCl_3$, was einem 100,5-proz. Farbstoff entspricht.

Cleve-Säure → J-Säure.

Der Farbstoff wurde in üblicher Weise dargestellt und am andern Tag ausgesalzen. Er war nach dem Trocknen auf dem Wasserbad nur 60-proz. Da er kein besonderes Interesse bot, wurde er roh verwendet.

Dibrom-Cleve-Säure → β-Naphtol.

3,81 g Dibrom-*Cleve*-Säure (0,01 Mol) wurden diazotiert und mit einer Lösung von 1,45 g β-Naphtol in verdünnter Natronlauge gekuppelt. Der schwerlösliche rote Farbstoff fiel quantitativ aus und wurde, da heisses Wasser oder Alkohol ihn nur wenig aufnehmen, zweimal aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert und bei 110° getrocknet.

0,1482 g Subst. gaben 0,0995 g AgBr

$C_{20}H_{11}O_4N_2Br_2SNa$ Ber. Br 28,64 Gef. Br 28,57%

Farbstoffe aus isomeren Dichlor-benzidinen.

Disazo-farbstoff aus o,o'-Dichlor-benzidin (3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenyl) und 2 Mol J-Säure.

12,6 g o,o'-Dichlor-benzidin vom Smp. 123° (0,05 Mol) wurden mit einem heissen Gemisch von 25 g konz. Salzsäure und 25 cm³ Wasser angerührt und die entstandene Paste des Chlorhydrates in 500 cm³ siedendem Wasser gelöst. Die auf 0° abgekühlte Lösung wurde mit 0,1 Mol Natriumnitrit diazotiert und nach einstündigem Rühren innerhalb 30 Minuten in eine eiskalte Kupplungslösung einlaufen gelassen, die aus 26 g 92-proz. J-Säure (0,1 Mol), 40 g wasserfreier Soda, 250 cm³ Wasser und 100 g Eis bereitet war.

Der dunkelviolette Farbstoff fiel zum grössten Teil aus. Nach mehrstündigem Rühren und Stehen über Nacht wurde er bei 70° mit einem Drittel des Volumens an warmer konz. Kochsalzlösung ausgesalzen und nach Erkalten abgesaugt, wobei er sich als schwer filtrierbar erwies. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbad betrug die Rohausbeute 42 g.

Ein anderes Präparat wurde unter etwas abgeänderten Kupplungsbedingungen dargestellt[1]), indem das Tetrazo-dichlor-benzidin zunächst in eiskalte verdünnte Sodalösung gegeben wurde, worauf man die Lösung von J-Salz zusetzte. Der Farbstoff zeigte keinen sichtbaren Unterschied gegenüber dem ersteren Präparat.

Zur Reinigung wurde die Substanz in heissem Wasser gelöst, rasch durch ein Baumwollfilter gesaugt und die Lösung bei 60° mit einem Viertel des Volums 10-proz. Ammoniumcarbonatlösung ausgesalzen. Nach dem Absaugen wurde das Ammoniumcarbonat durch mehrstündiges Trocknen bei 110° bis zur Gewichtskonstanz vertrieben. Für die Prüfung der Eigenschaften wurde dieses Präparat verwendet. Es war nach der Titration 83-proz., enthielt also Wasser, da es nicht scharf getrocknet war, und nachweislich auch etwas Kochsalz. Auch konnten wir hier den Befund von *Robinson* und *Mills* bestätigen, wonach die Fällung mit Ammoniumcarbonat einen teilweisen Übergang ins Farbstoff-ammoniumsalz bewirkt, da beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak nachweisbar war.

[1]) U. S. A. Patent 521 096.

Tetrakis-azofarbstoff aus o,o'-Dichlor-benzidin und 4 Mol J-Säure.

8 g des vorigen Farbstoffs (0,0076 Mol eines 69-proz. Rohproduktes) wurden in 400 cm³ dest. Wasser durch kurzes Kochen gelöst und nach Kühlen auf 0° mit 4,15 cm³ konz. Salzsäure versetzt, worauf die Farbsäure fein verteilt ausfiel; dann wurde mit 0,02 Mol Natriumnitrit (etwa ein Drittel Überschuss) diazotiert. Dabei wurde durch portionsweise Zugabe der Nitritlösung und Prüfung mit Kaliumjodid-Stärkepapier festgestellt, dass der berechnete Anteil innerhalb von 10 bis 30 Minuten tatsächlich verbraucht wurde. Nach 2-stündigem Rühren wurde die Suspension der Diazoverbindung unter Rühren in eine eiskalte Kupplungslösung eingetragen, die aus 7,8 g 92-proz. J-Säure (0,03 Mol statt der berechneten 0,015 Mol), 20 g wasserfreier Soda, 250 cm³ Wasser und 100 g Eis bereitet war.

Sofort ging die rotviolette Farbe in Reinviolett über und der Farbstoff fiel vollständig aus. Er wurde noch 5 Stunden gerührt und über Nacht stehen gelassen, worauf man ihn zur Sicherheit nochmals auf 80° erwärmte. Da sich der Farbstoff nach Erkalten infolge seiner gallertartigen Beschaffenheit kaum absaugen liess, musste er heiss mit 200 cm³ heisser gesättigter Kochsalzlösung ausgesalzen werden, worauf er sich ziemlich gut filtrieren liess.

Zur Reinigung, insbesondere zur Entfernung des Kochsalzes wurde die feuchte Paste mit 50 cm³ heissem Wasser angerührt, zur Quellung eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und in 500 cm³ siedendes Wasser eingegossen, worauf man nach kurzem Aufkochen 400 cm³ heissen Alkohol portionsweise zugab. Der Farbstoff fiel so feinverteilt aus, dass er kaum absaugbar war und daher nach teilweisem Abdestillieren des Alkohols mit 100 cm³ 10-proz. Ammoniumcarbonatlösung ausgesalzen werden musste. Er wurde dann nochmals aus warmem Wasser mit Ammoniumcarbonat umgefällt, auf dem Wasserbad und schliesslich nach erneutem Verreiben bei 110° zur Konstanz getrocknet.

0,1731 g Subst. gaben 0,0374 g AgCl
0,1491 g Subst. gaben 0,1017 g $BaSO_4$

$C_{52}H_{30}O_{16}N_{10}Cl_2S_4Na_4$	Ber. Cl 5,29	S 9,56%
	Gef. „ 5,35	„ 9,37%
Atomverhältnis	Ber. S : Cl = 4 : 2	
	Gef. S : Cl = 4 : 2,06	

Hexakis-azofarbstoff aus o,o'-Dichlor-benzidin und 6 Mol J-Säure.

Zunächst wurde geprüft, ob die Diazotierung des vorigen Farbstoffs (Dichlor-benzidin → 4J) sich präparativ bewährt.

1,342 g Farbstoff wurden mit Wasser zu 250 cm³ gelöst. Je 50 cm³ dieser Lösung wurden in eine mit Kohlendioxyd gefüllte 100 cm³-Pulverflasche mit eingeschliffenem Stopfen hineinpipettiert, mit 2 cm³ konz. Salzsäure angesäuert und unter Eiskühlung mit 0,1-n. Natriumnitrit titriert. Unter öfterem Umschütteln in Eis wurde der Verlauf von Zeit zu Zeit mit Kaliumjodid-Stärkepapier kontrolliert. Dabei ergaben zwei übereinstimmende Versuche, dass etwa ein Drittel der berechneten Nitritmenge in 20 bis 30 Minuten verbraucht wurde, während zum vollständigen Verlauf etwa 6 Stunden benötigt wurden. Nach dieser Zeit waren 3,92 cm³ 0,1-n. Nitrit verbraucht, was einem 98-proz. Farbstoff entspricht.

Mit Rücksicht auf diese langsame Diazotierbarkeit des Tetrakis-azofarbstoffs wählten wir zur Darstellung des Hexakis-azofarbstoffs eine andere Methode, nämlich die Kupplung von Tetrazo-dichlorbenzidin mit zwei Mol des fertigen Farbstoffs J → J → J.

Dieser Disazo-farbstoff 3 J (3 Mol J-Säure alkalisch hintereinandergekuppelt) wurde nach *P. Ruggli* und *A. Zimmermann*[1]) dargestellt und in der dort angegebenen Weise zweimal aus Wasser-Alkohol umkrystallisiert. 16,8 g des 94-proz. Produktes (0,02 Mol) wurden mit 350 cm³ heissem Wasser und 15 g kalz. Soda 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und nach Erkalten mit 100 g Eis gekühlt.

In diese Kupplungslösung wurde eine aus 2,5 g o,o'-Dichlorbenzidin (0,01 Mol) bereitete Tetrazolösung in 20 Minuten unter Rühren eingetragen, wobei die rotviolette Farbe in Dunkelviolett überging und der Farbstoff zunächst nur teilweise ausfiel. Nach achtstündigem Rühren und Stehen über Nacht wurde er auf 60° erwärmt und nach Erkalten abgesaugt. Das Filtrat war farblos. Nach Trocknen auf Ton betrug die Ausbeute 54 g.

Zur Reinigung des Farbstoffs wurde hier die von *Robinson* und *Mills* empfohlene Natriumacetat-Methode angewandt. 25 g des auf Ton getrockneten Farbstoffs wurden mit 50 cm³ kochendem Wasser angeteigt und in 100 cm³ kochendes Wasser eingetragen. Nach kurzem Aufkochen wurden 20 cm³ einer 40-proz. Natriumacetatlösung langsam zugegeben, wobei er feinkrystallin ausfiel. Nach Erkalten und Absaugen waren in einer Probe des Farbstoffs nach Ansäuern mit Salpetersäure noch Chlorionen nachweisbar. Es folgten daher noch vier weitere Reinigungen mit Natriumacetat, wobei ein Zusatz von nur 10 cm³ der Acetatlösung genügte; hierauf war die Reaktion auf Chlorionen nur noch ganz schwach positiv.

Zur Entfernung des Natriumacetats wurde die abgesaugte Paste mit 100 cm³ Alkohol eine Stunde unter Rückfluss gekocht und der Farbstoff nach Erkalten abgesaugt. Nach viermaliger Wiederholung dieser Reinigung mit Alkohol erwies sich der Farbstoff als frei von Natriumacetat, da die Kakodylreaktion ausblieb. Die Ausbeute betrug nach Trocknen auf dem Wasserbad 7 g. Zur Analyse wurde weiter bei 110° getrocknet.

0,1514 g Subst. gaben 0,0243 g AgCl
0,1194 g Subst. gaben 0,0825 g $BaSO_4$

$C_{72}H_{40}O_{24}N_{14}Cl_2S_6Na_6$ Ber. Cl 3,76 S 10,20%
Gef. „ 3,97 „ 9,49%

Da der Farbstoff nach der Schwefelbestimmung 93-proz. war, war das kleine Plus an Chlor, welches von einer Beimischung von 0,3% Kochsalz herrührt, für eine korrekte Analyse nicht zu vernachlässigen. Das „anorganische" Chlor wurde daher bestimmt, indem 0,200 g Farbstoff in heissem Wasser gelöst und nach Erkalten mit reiner verdünnter Salpetersäure als Farbsäure gefällt wurden. Nach Auffüllen auf 100 cm³ wurde durch ein trockenes Faltenfilter filtriert und in einem aliquoten Teil des farblosen Filtrats

[1]) Helv. **14**, 139 (1931).

das ionisierte Chlor mit Silbernitrat gefällt. Es ergab sich, dass der Farbstoff 0,30% anorganisch gebundenes Chlor enthielt, woraus sich der wahre Chlorgehalt zu 3,67% ergab.

Atomverhältnis Ber. S : Cl = 6 : 2
Gef. S : Cl = 6 : 2,1

Disazo-farbstoff aus m,m'-Dichlor-benzidin (2,2'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenyl) und 2 Mol J-Säure.

12,6 g m,m'-Dichlor-benzidin vom Smp. 166° (0,05 Mol) wurden analog der früheren Vorschrift ins Chlorhydrat verwandelt und dieses in soviel siedendem Wasser (600 cm³) gelöst, dass auch nach Kühlen auf 0° keine Ausscheidung eintrat. Die Diazotierung und Kupplung erfolgte ebenso wie beim ortho-Farbstoff. Die Lösung wurde hier dunkelrot und der Farbstoff fiel grösstenteils aus. Er wurde am andern Tag bei 70° mit 20% festem Kochsalz ausgesalzen und war nach Erkalten gut absaugbar. Er muss vorsichtig getrocknet werden, da er auf dem Wasserbad leicht schmilzt; Ausbeute 45 g Rohprodukt.

Die Substanz wurde durch langsames Eintragen in 450 cm³ heisses Wasser gelöst und nach kurzem Kochen filtriert, worauf sie sich beim Erkalten in roten Kryställchen ausschied; trocken 29 g 88-proz. Produkt. Da sie noch ein wenig Kochsalz enthielten, wurden sie erneut aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die Krystalle waren nun analysenrein und gaben auch keine Chlorionenreaktion mehr.

0,1512 g Subst. gaben 0,0547 g AgCl und 0,0872 g $BaSO_4$

$C_{32}H_{20}O_8N_6Cl_2S_2Na_2$ Ber. Cl 8,89 S 8,05%
Gef. „ 8,95 „ 7,92%

Tetrakis-azofarbstoff aus m,m'-Dichlor-benzidin und 4 Mol J-Säure.

Der Farbstoff wurde nach zwei Methoden dargestellt. Zuerst wurde der Farbstoff m,m'-Dichlor-benzidin —→ 2 J diazotiert und mit zwei weiteren Mol J-Säure gekuppelt. Bei dieser Darstellung wurde durch portionsweisen Zusatz der Nitritlösung der Verlauf der Diazotierung kontrolliert; der Verbrauch war anfangs rasch, später langsamer und entsprach nach einer Stunde ungefähr dem berechneten Wert. Nähere Angaben finden sich in der Diss. *O. Braun* (Basel 1933). Hier soll nur eine zweite Darstellungsmethode wiedergegeben werden, bei welcher Tetrazo-dichlor-benzidin mit zwei Mol des fertigen Farbstoffs 2 J gekuppelt wurde, da dieses Produkt zur weiteren Untersuchung diente.

6,3 g m,m'-Dichlor-benzidin (0,025 Mol) wurden in der beschriebenen Weise tetrazotiert und nach einstündigem Stehen in die eiskalte Kupplungslösung eingetragen.

Diese bestand aus 0,05 Mol oder 26,8 g des fertigen Farbstoffs J —→ J, der nach den Angaben von *P. Ruggli* und *A. Zimmermann*[1]) dargestellt und nach Trocknen bei 100° durch Titration als 95-proz. befunden wurde; er wurde in 800 cm³ Wasser unter Zusatz von 20 g kalz. Soda und 150 g Eis gelöst.

Bei der Kupplung ging die braunrote Färbung in Rotviolett über, und der Farbstoff fiel vollständig aus. Er wurde nach sechs-

[1]) Helv. **14**, 138 (1931).

stündigem Rühren und Stehen über Nacht auf 80° erwärmt. Ein Aussalzen erwies sich als unnötig, da der Farbstoff beim Erkalten ziemlich vollständig krystallisierte und gut abgesaugt werden konnte. Vielleicht war dieses Produkt infolge besserer Krystallisation ebenso rein wie die der folgenden Reinigung unterworfenen Präparate.

Die feuchte Paste wurde mit 50 cm³ heissem Wasser angeteigt und nach Eintragen in 200 cm³ kochendes Wasser zur Quellung vier Stunden erwärmt. Auf Zusatz von weiteren 700 cm³ kochendem Wasser löste sich alles auf, aber die Lösung konnte wegen ihrer Dickflüssigkeit nicht filtriert werden. Da die Lösung nunmehr, im Gegensatz zu vorher, infolge Elektrolytmangel nicht mehr befriedigend krystallisierte, wurde sie bei 60° langsam mit 300 cm³ 10-proz. Ammoniumcarbonatlösung versetzt, wobei eine feinkrystalline Fällung eintrat, die nach Absaugen und Trocknen auf dem Wasserbad 25 g wog. Eine bei 110° getrocknete Probe erwies sich als 80-proz. Zur Analyse wurde der Farbstoff nochmals aus heissem Wasser mit Ammoniumcarbonatlösung umgefällt und nach einer Vortrocknung auf dem Wasserbad bei 110° zur Konstanz getrocknet.

0,1554 g Subst. gaben 0,0335 g AgCl
0,1320 g Subst. gaben 0,0860 g $BaSO_4$

$C_{52}H_{30}O_{16}N_{10}Cl_2S_4Na_4$ Ber. Cl 5,29 S 9,56%
Gef. „ 5,33 „ 8,95%

Das Atomverhältnis S : Cl ergibt sich als 4 : 2,15 anstatt 4 : 2, was auf einen Gehalt von 0,6% Kochsalz zurückzuführen ist. In der Tat liessen sich Chlorionen nachweisen; auch wurde beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniakgeruch wahrgenommen.

Hexakis-azofarbstoff aus m,m'-Dichlor-benzidin und 6 Mol J-Säure.

Auch hier haben wir zwei Darstellungsmethoden angewandt. Bei der ersten wurde der Farbstoff Dichlor-benzidin —→ 4J erneut diazotiert und mit zwei Mol J-Säure gekuppelt; die zweite besteht in der Kupplung von Tetrazo-dichlor-benzidin mit zwei Mol des fertigen Farbstoffs 3J (J —→ J —→ J). Wir beschreiben hier nur die letztere Methode, da dieses Produkt zur weiteren Untersuchung diente.

Der Farbstoff wurde im wesentlichen analog dem oben beschriebenen o,o'-Dichlor-benzidin-farbstoff dargestellt, indem 2,5 g m,m'-Dichlor-benzidin (0,01 Mol) tetrazotiert und mit 0,02 Mol des fertigen Farbstoffs 3 J[1]) (16,8 g eines 94-proz. Produktes) in sodaalkalischer Lösung vereinigt wurden. Durch gleichartiges Verdünnen kleiner Proben wurde festgestellt, dass sich die Farbe nach drei Stunden nicht mehr veränderte; trotzdem wurde 8 Stunden weiter gerührt, über Nacht stehen gelassen und dann auf 70° erwärmt. Ein Aussalzen war unnötig, da der Farbstoff vollständig ausfiel; das Filtrat war farblos.

Zur Reinigung wurde von der abgesaugten feuchten Paste (120 g) die Hälfte nach Anrühren mit 100 cm³ heissem Wasser in 600 cm³ kochendes Wasser eingetragen, wobei vollständige Lösung eintrat.

[1]) Helv. **14**, 139 (1931).

Da die dickflüssige Lösung nun wegen Elektrolytmangel nicht mehr krystallisierte, wurde sie warm mit nur 30 cm³ 10-proz. Ammoniumcarbonatlösung versetzt, wobei sich der Farbstoff beim Erkalten in filtrierbarer Form ausschied.

Da noch Chlorionen nachweisbar waren, wurde die abgesaugte Paste mit 120 cm³ 75-proz. Alkohol zwei Stunden auf dem Wasserbad gekocht, worauf 5 cm³ einer 10-proz. Ammoniumcarbonatlösung zur Ausscheidung genügten. Das abgesaugte Produkt wurde auf dem Wasserbad und dann bei 110° zur Konstanz getrocknet; es enthielt immer noch geringe Mengen Chlorionen, die in der früher angegebenen Weise durch einen besonderen Versuch bestimmt wurden und einen Gehalt von 0,47 % anorganisch gebundenem Chlor ergaben.

0,1505 g Subst. gaben 0,0248 g AgCl (Gesamtchlor)
0,3000 g Subst. gaben 0,0057 g AgCl (ionisiertes Chlor)
0,1520 g Subst. gaben 0,1055 g $BaSO_4$

$C_{72}H_{40}O_{21}N_{14}Cl_2S_6Na_6$	Ber. Cl 3,76	S 10,20%
	Gef. „ 3,60	„ 9,53%
Atomverhältnis	Ber. S : Cl = 6 : 2	
	Gef. S : Cl = 6 : 2,06.	

Über den Einfluss der Molekulargrösse auf die Eigenschaften von Azofarbstoffen (III).

Der Einfluss der Molekulargrösse auf die Eigenschaften von Azofarbstoffen wird vielfach so aufgefasst, dass eine genügende Erhöhung der Molekulargrösse ganz allgemein eine Verschiebung ins Gebiet der substantiven Baumwollfarbstoffe mit sich bringt. In der Tat gehören ja die substantiven Farbstoffe fast ausnahmslos der Dis- und Poly-azofarbstoffreihe an. Die 86 Tris- und Tetrakisazofarbstoffe der Farbstofftabellen von *Schultz*[1]) sind — mit Ausnahme von drei Chrombeizenfarbstoffen — sämtlich substantiv. Die Tabellen dürften aber insofern kein statistisches Durchschnittsbild der Verhältnisse wiedergeben, als höhere Azofarbstoffe, wenn sie nicht substantiv sind, mangels Interesse vermutlich gar nicht zur Publikation gelangen.

Auch die früheren wissenschaftlichen Belege für den Einfluss der Molekulargrösse sind nicht ganz stichhaltig, da mit der Ver-

[1]) 7. Auflage 1931.

grösserung vielfach eine Verringerung der Löslichkeit oder die Einführung neuer „substantivierender" Gruppen wie der Säureamidgruppe (speziell der Harnstoffgruppe) verbunden war[1]).

Wir haben daher das Bestreben, Reihen von „azohomologen" Poly-azofarbstoffen zu untersuchen, bei denen dieselbe Gruppe, z. B. eine Aminonaphtol-sulfosäure, wiederholt hintereinandergekuppelt wird. Fremde Gruppen werden in diesem Fall vermieden, und die Löslichkeit ist keinen grossen Schwankungen unterworfen, da jeder Komplex seine eigene Sulfogruppe mitbringt.

Am reinsten sind die genannten Forderungen bei denjenigen Farbstoffen erfüllt, welche wir früher[2]) durch Hintereinanderkuppeln mehrerer Molekeln der J-Säure (2-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure) erhalten und untersucht haben, da hier die Bausteine untereinander völlig gleichartig sind. Der Farbstoff 2J (J-Säure diazotiert und mit einer zweiten Molekel J-Säure alkalisch gekuppelt) war nach der quantitativen Bestimmung seiner Baumwollaffinität nicht substantiv, und die höheren Farbstoffe 3J, 4J und 5J kamen gewissermassen nur an die untere Grenze der Substantivität, ohne untereinander nennenswerte färberische Unterschiede zu zeigen. Nur der Farbton zeigte noch eine geringe bathochrome Verschiebung.

Aus präparativen und analytischen Gründen, die in der vorangehenden Mitteilung angeführt wurden, untersuchten wir nun weiter die dort beschriebenen drei neuen Reihen azohomologer Farbstoffe mit halogenhaltiger Anfangskomponente auf ihre Eigenschaften wie Farbe, Diffusion, Substantivität und Ausflockbarkeit, wobei die „artfremde" Anfangskomponente allerdings eine kleine Änderung der Löslichkeit bewirkt. Die Resultate sind im folgenden wiedergegeben.

I. Löslichkeit.

Da die Löslichkeit komplizierter Farbstoffe nach unseren früheren Erfahrungen[3]) kaum exakt zu bestimmen ist, seien darüber nur einige ungefähre Angaben gemacht, wie sie sich beim Arbeiten ergaben. Der Mono-azofarbstoff Dibrom-Cleve → J ist wesentlich schwerer löslich als der bromfreie Farbstoff Cleve → J. Die Bromierung verringert also die Löslichkeit, wie zu erwarten war. Beim Kuppeln von Dibrom-Cleve → J mit weiteren J-Säure-Molekeln wird die Löslichkeit wieder besser. Dibrom-Cleve → J und Dibrom-Cleve → 3J scheinen etwas schwerer löslich zu sein als die Nachbarfarbstoffe, was sich sowohl beim Auflösen zeigt wie darin, dass die 0,15-proz. wässrigen Lösungen beim Stehen einen Bodensatz bilden. Diese beiden Farbstoffe sind auch am leichtesten auszuflocken.

Der Farbstoff Brom-naphtionsäure → J ist sehr gut löslich, Dibrom-Cleve → β-Naphtol hingegen so schwer, dass er bei den Messungen meist ausgeschaltet werden musste. Diese beiden Farbstoffe gehören zu keiner fortlaufenden Reihe und sind daher ohne Belang.

Der Farbstoff o,o′-Dichlor-benzidin → 2J krystallisiert bei der Darstellung nicht ohne Elektrolyt, während der analoge Farbstoff aus m,m′-Dichlor-benzidin aus reinem

[1]) Vgl. Koll.-Z. **63**, 129 (1933).
[2]) Helv. **14**, 127 (1931). [3]) Helv. **14**, 116 (1931).

Wasser umkrystallisierbar ist. Ersterer ist substantiv, letzterer nicht. Mit zunehmender Vergrösserung durch Anfügen weiterer J-Säure-Reste scheint in der ortho-Reihe die Löslichkeit etwas zuzunehmen, in der meta-Reihe etwas abzunehmen, doch seien diese Angaben mit Vorbehalt gemacht, da es sich nur um geringfügige Änderungen handelt.

II. Farbe.

Die Farbe wurde an der 0,15-proz. wässrigen Lösung geprüft und ist in Tabelle I wiedergegeben; daneben findet sich auch eine Angabe über die Färbung in konz. Schwefelsäure, welche nach Auflösung einiger Stäubchen Substanz in 5 cm^3 Säure im Reagensglas im durchfallenden Licht betrachtet wurde.

Tabelle I.

No.	Farbstoff	In wässriger Lösung	In konz. H_2SO_4
1	Br_2-Cleve → J . . .	braunstichig rot, etwas trüb	violett[1])
2	Br_2-Cleve → 2J . .	violettstichig rot, viel tiefer als 1	blau
3	Br_2-Cleve → 3J . .	tiefviolett, wie Krystallviolett	blau mit schwachem Grünstich
4	Br_2-Cleve → 4J . .	tiefviolett, wie 3	blau mit schwachem Grünstich
5	Cleve → J	tiefrot	violett[2])
6	Brom-naphtionsäure → J .	rein rot, heller als 5, tiefer als 1	violett[2])
7	o-Cl_2-Benzidin → 2J	violett (wie Krystallviolett), heiss etwas röter	rein blau
8	o-Cl_2-Benzidin → 4J	violett (Spur blauer)	rein blau
9	o-Cl_2-Benzidin → 6J	violett	grünstichig blau
10	m-Cl_2-Benzidin → 2J	klares braunstichiges Rot	rotviolett
11	m-Cl_2-Benzidin → 4J	rotviolett	blau
12	m-Cl_2-Benzidin → 6J	violett	grünstichig blau

Ergebnis: Die azohomologe Reihe Dibrom-Cleve → J bis → 4J zeigt die erwartete bathochrome Verschiebung von Rot nach Violett, die sich auch im Absorptionsspektrum äussert. Die Farbstoffe mit 3J und 4J sind kaum mehr mit dem Auge zu unterscheiden, da die Farbunterschiede bei den höheren Gliedern immer kleiner werden, wie das auch schon früher bei den nur aus J-Säure-Molekeln bestehenden Farbstoffen beobachtet wurde.

Hinsichtlich der Farbstärke zeigt sich die bemerkenswerte Erscheinung, dass der Disazofarbstoff Dibrom-Cleve → 2J nach

[1]) Im auffallenden Licht blau.
[2]) Im auffallenden Licht bläulicher.

einer kolorimetrischen Schätzung[1]) ungefähre 2,4-mal grössere Farbintensität hat als der Monoazofarbstoff Dibrom-Cleve → J. Das ist erwähnenswert, weil es sich um gleichprozentige Lösungen — bezogen auf 100-proz. Farbstoff — handelt. Beim Vergleich äquimolekularer Lösungen erscheint der Disazofarbstoff sogar 3,4-mal so farbstark als der Monoazofarbstoff. Auch der bromfreie Farbstoff Cleve → J ist in gleichprozentiger Lösung farbstärker als Dibrom-Cleve → J.

Gehen wir zur Dichlor-benzidin-Reihe über, so ist zunächst der starke Nuancenunterschied der beiden Disazo-farbstoffe o-Cl_2-Benzidin → 2J und m-Cl_2-Benzidin → 2J bemerkenswert: ersterer ist violett, letzterer nur braunstichig rot. Verglichen mit dem halogenfreien Farbstoff Benzidin → 2J (Oxaminviolett) zeigt also der o-Cl_2-Farbstoff kaum einen Unterschied, während die m-ständigen Chloratome stark hypsochrom wirken. Dementsprechend wirkt sich der Einfluss einer weiteren Vergrösserung bei beiden in ganz verschiedener Weise aus; während die Ankuppelung von weiteren J-Säure-Molekeln beim o-Farbstoff kaum eine Änderung der Farbe bewirkt, verschiebt sich in der m-Reihe bei analoger Vergrösserung die Farbe von braunstichig Rot nach Rotviolett und Reinviolett, so dass die anfangs grossen Unterschiede beider Reihen bei den höheren Gliedern verschwinden. Die Reihen gleichen sich mit zunehmender Grösse einander an, was wir auch bei der Betrachtung der Substantivität wieder finden werden.

Die Lösungsfarben in konz. Schwefelsäure ergeben qualitativ ähnliche Beziehungen der Farbstoffe untereinander, nur mit dem Unterschied, dass die ganze Farbenskala nach der bathochromen Seite verschoben ist.

III. Diffusion.

Das Diffusionsvermögen gelöster Stoffe wird als eindeutiges Kriterium der Teilchengrösse betrachtet. Es kann in verdünnter Gelatinegallerte oder in Wasser als „freie Diffusion" gemessen werden. Nach *R. Auerbach*[2]) ist für Farbstoffe die Diffusionsmessung in Gelatine ausreichend, sofern letztere genügend verdünnt ist und der Farbstoff mit ihr keine Fällung gibt. Wir haben daher eine neutrale 2-proz. Gallerte aus Gelatine bester Qualität verwendet.

Der Endpunkt des Diffusionsweges wurde früher nach bestimmten Zeitintervallen einfach da abgelesen, wo die sichtbare Färbung der Gelatine aufhörte; nach *Auerbach* ist es aus theoretischen und praktischen Gründen zweckmässiger, als Endpunkt die Stelle zu betrachten, wo die Färbung auf $^1/_{10}$ ihrer ursprünglichen Stärke abgeschwächt ist, da sie namentlich bei rasch diffundierenden Substanzen oft ohne scharfes Ende ausläuft.

---

[1]) Es handelt sich nur um eine Schätzung, da die eine Lösung braunstichig rot, die andere violettstichig rot ist. [2]) Koll.-Z. **35**, 202 (1924); **37**, 379 (1925).

Da die von uns beobachteten Diffusionswege durchwegs klein waren, haben wir beide Messungen ausgeführt und bezeichnen sie in der Tabelle II als „Diffusionsweg absolut“ und „$1/_{10}$“. Die $1/_{10}$-Werte sind bei unseren Farbstoffen auch nach mehreren Tagen nahezu gleich Null; daher sind die absoluten Werte mit ihren etwas grösseren Zahlen trotz ihrer theoretischen Anfechtbarkeit oft nützlich.

Die Länge der Diffusionswege ist u. a. von der Temperatur und der Gelatinekonzentration abhängig. Da bisher die Messungen verschiedener Autoren schwer zu vergleichen waren, haben wir zunächst eine Reihe von Standardfarbstoffen ausgesucht, deren Diffusion als Masstab benutzt werden kann. Sollten später bei anderen Messungen etwas andere Bedingungen gelten, so braucht man nur die Standardserie mitzumessen, um die Resultate durch Umrechnung oder graphisch vergleichen zu können.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass man je 10 cm³ warme 2-proz. Gelatinelösung in Reagensgläsern erkalten und erstarren liess und 10 cm³ der erkalteten Farbstofflösung über die Gallerte schichtete. Nach 24, 48 und 72-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurden die Diffusionswege in mm gemessen. Alle Versuche wurden gleichzeitig ausgeführt. Anschliessend an die neuen Farbstoffe sind auch die Werte der oben erwähnten Standardreihe wiedergegeben.

Tabelle II.

Diffusion.

No.	Farbstoff	24 Stunden		48 Stunden		72 Stunden	
		abs.	$1/_{10}$	abs.	$1/_{10}$	abs.	$1/_{10}$
1	Br_2-Cleve → J	7	4	10	5,5	13	6,8
2	Br_2-Cleve → 2J	2	0,6	2,5	1	4	2
3	Br_2-Cleve → 3J	1,2	0	1,7	0	2,1	0
4	Br_2-Cleve → 4J	0,2	0	1	0	1,3	0
5	Cleve → J.	13	6	20	9	29	13
6	Bromnaphtionsäure → J	2,5	0	3,5	2	6,5	3
7	o-Cl_2-Benzidin → 2J . .	0,2	0	0,5	0	1	0
8	o-Cl_2-Benzidin → 4J . .	0	0	0,2	0	0,9	0
9	o-Cl_2-Benzidin → 6J . .	0	0	0,2	0	0,9	0
10	m-Cl_2-Benzidin → 2J . .	1,2	0,2	2,2	1	4	2
11	m-Cl_2-Benzidin → 4J . .	0,2	0	1	0	1,2	0
12	m-Cl_2-Benzidin → 6J . .	0	0	0,2	0	0,5	0
	Orange II	16	8	22	10	28	12
	Krystallviolett	12	5	17	7,5	20	10
	Biebricher Scharlach . .	10	4	15	7	18	9
	Kongorot	2	1	3	1,5	4,2	2

Ergebnis: 1) Die höchste Diffusionsgeschwindigkeit zeigt der halogenfreie Farbstoff Cleve → J; er diffundiert wie ein hochdisperser Farbstoff, z. B. Orange II, was sich auch im Fehlen der Substantivität ausdrückt.

2) Dibrom-*Cleve*-Säure-Farbstoffe: Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt hier mit zunehmender Molekulargrösse eindeutig ab, indem die Zahlen für die abs. Diffusionswege nach 72 Stunden 13, 4, 2,1 und 1,3 mm betragen.

3) Dichlor-benzidinfarbstoffe: Hier sind die Diffusionswege auch nach 72 Stunden durchweg klein und nehmen sowohl in der o- wie in der m-Reihe mit zunehmender Grösse der Molekeln ab, was auch naheliegend ist. Da das Anfangsglied der m-Reihe (m,m'-Dichlorbenzidin → 2 J) etwas schneller diffundiert, ist der Abfall mit zunehmender Grösse hier rascher. Immerhin handelt es sich durchweg um kleine Werte, so dass sich diese Gruppe hinsichtlich ihrer Diffusion unter die Kolloide einreiht, vielleicht mit Ausnahme des erwähnten Farbstoffs m,m'-Dichlor-benzidin → 2 J.

IV) Verhalten gegen Textilfasern.

a) Qualitatives Verhalten gegen verschiedene Faserstoffe.

Farbstoffe aus Dibrom-*Cleve*-Säure: Die Farbstoffe wurden zunächst auf Zwölffaser-Streifen ausgefärbt. Dibrom-Cleve → J zeigt nur in der Wollfärbung Übereinstimmung mit der wässrigen Lösung, indem Wolle bereits neutral (sauer entsprechend stärker) braunrot angefärbt wird. Unbeschwerte Seide wird in saurem Bad bordeaux gefärbt. Neutral gefärbte Baumwolle erscheint — abweichend vom Aussehen der Farbstofflösung — nach dem Spülen schwach lila; dies weist auf Polydispersität des Farbstoffs hin, indem nur vereinzelte nieder-disperse und daher blauere Teilchen adsorbiert werden, wie dies von manchen andern Farbstoffen her bekannt ist[1]). Mit zunehmender Vergrösserung bis zu Dibrom-Cleve → 4 J wird die Baumwollfärbung der Lösungsfarbe ähnlicher, weil nun nennenswerte Anteile des Gesamtfarbstoffs aus der Lösung adsorbiert werden.

Mit zunehmender Grösse der Molekel nimmt hier die Affinität zur Wolle schon im neutralen Bad rapid ab, indem Dibrom-Cleve → 2 J kaum, -3- und -4 J gar nicht mehr anfärben. Dass dies auch in saurem Bade der Fall ist, ist insofern selbstverständlich, als die höheren Farbstoffe durch Säure ausgeflockt werden.

Am auffallendsten ist die regelmässige Zunahme der Affinität zu Kupfer-Kunstseide mit steigender Molekulargrösse in neutralem Bad; diese Faser nimmt z. B. Dibrom-Cleve → 4 J viel stärker als alle andern Fasern auf. Dieser Unterschied kann analytisch dazu benutzt werden, um Kupferseide von andern Kunstseiden zu unterscheiden, indem sich ihre tiefviolette Färbung deutlich von der ganz schwach und hell lila gefärbten Viskose und Chardonnet-Seide abhebt. Acetatseide wird natürlich gar nicht angefärbt.

[1]) *P. Ruggli* und *A. Fischli*, Helv. **7**, 1013 (1924); daselbst die frühere Literatur.

Zur Ausführung der Prüfung bringt man die verschiedenen Fasern, zusammen etwa 0,3 g, in 30 cm³ einer 70° warmen 0,05-proz. Lösung des Farbstoffs Br_2-Cleve → 3J oder → 4J. Nach zwei Minuten wird abgegossen, eine Minute mit Wasser gespült, ausgedrückt und getrocknet.

Die Dichlor-benzidinfarbstoffe wurden nur auf Baumwolle gefärbt; die näheren Angaben finden sich im folgenden Abschnitt.

b) Quantitative Bestimmung der Substantivität.

Unter Substantivität versteht man bekanntlich die Fähigkeit eines Farbstoffs, aus wässriger Lösung (mit oder ohne Salz) Baumwolle direkt anzufärben. Zur Untersuchung etwaiger Beziehungen zwischen Molekulargrösse und Substantivität ist eine zahlenmässige Bestimmung der Substantivität erforderlich, wie wir sie vor 8 Jahren ausgearbeitet haben und allgemein empfehlen[1]). Man bestimmt dabei quantitativ das Aufziehvermögen (Anfärbevermögen, Adsorption) und substrahiert davon die „Abziehbarkeit" auf Grund einer bestimmten Heisswasser-Echtheitsprobe. Es ergibt sich dann die Gleichung

Aufziehvermögen minus Abziehbarkeit = Substantivität,

wobei alle Zahlen in Prozent des im Färbeversuch vorhandenen Gesamtfarbstoffs (100-proz. Farbstoff!) ausgedrückt werden.

Ein zweiter Versuch wird in Gegenwart einer bestimmten Menge Glaubersalz ausgeführt, wobei die Zahlen entsprechend höher ausfallen. Jeder Farbstoff ist also durch zwei Gleichungen in seinem Verhalten gegen Baumwolle[2]) vollständig charakterisiert. Die Resultate für die neuen Farbstoffreihen ergeben sich aus Tabelle III.

Ergebnisse: Zunächst möge die Frage aufgeworfen werden, welche dieser Farbstoffe im üblichen Sinne als „substantiv" zu betrachten sind. Da in unserer Skala die messbaren Substantivitäts- oder Affinitätswerte[3]) im Prinzip alle Zahlen von 0 bis 100 durchlaufen können, haben wir in früheren Mitteilungen[4]) als unteren Schwellenwert für die eigentliche Substantivität den Wert 15 (beim Versuch mit Glaubersalz) angegeben, der auch die untere Grenze für die üblichen substantiven Farbstoffe der Technik angibt. Die wenigen Farbstoffe, welche trotz kleinerer Werte technisch gebraucht werden können, verdanken dies der Leuchtkraft ihrer sub-

[1]) Über die einzelnen Literaturnachweise und eine nähere Diskussion der Methode vgl. *P. Ruggli*, Koll.-Z. **63**, 129 (1933).

[2]) Natürlich ist das Verfahren auch gegenüber andern Substraten und Adsorbentien anwendbar.

[3]) Wir bevorzugen bisweilen den früher von uns gebrauchten Ausdruck „Affinität", wenn die Werte so gering sind, dass man den Begriff Substantivität vermeiden möchte.

[4]) Helv. **14**, 105 (1931); Koll. Z. **63**, 131 (1933).

stantiell schwachen Färbung; wir haben sie als „scheinbare Substantive“ bezeichnet[1]).

Tabelle III.

Bestimmung der Substantivität.

No.	Farbstoff	Ohne Salz			Mit Glaubersalz		
		Aufziehvermögen	Abziehbarkeit	Substantivität[2])	Aufziehvermögen	Abziehbarkeit	Substantivität[2])
1	Br_2-Cleve → J	5,5	1,3	4,2	19,9	8,3	11,6
2	Br_2-Cleve → 2J	6,6	3,2	3,4	19,1	12,8	6,3
3	Br_2-Cleve → 3J	3,1	1,1	2,0	30,9	8,6	22,3
4	Br_2-Cleve → 4J	4,2	0,9	3,3	17,6	6,7	10,9
5	Cleve → J.	5,2	2,1	3,1	13,2	6,4	6,8
6	Bromnaphtionsäure → J	3,2	1,1	2,1	7,7	3,3	4,4
7	o-Cl_2-Benzidin → 2J . .	25,7	1,7	24	52,6	15	37,6
8	o-Cl_2-Benzidin → 4J . .	12,1	0,7	11,4	35,3	11,3	24,0
9	o-Cl_2-Benzidin → 6J . .	8,6	0,7	7,9	45,3	11,5	33,8
10	m-Cl_2-Benzidin → 2J . .	9,0	2,0	7	27,8	18,3	9,5
11	m-Cl_2-Benzidin → 4J . .	7,9	2,1	5,8	30,5	10,4	20,1
12	m-Cl_2-Benzidin → 6J . .	12,5	1,4	11,1	40,7	11,6	29,1

Nach dieser Definition ist der substantivste Farbstoff unserer Tabelle III o,o′-Dichlor-benzidin → 2J mit einer Substantivität von 37,6. Er steht dem technischen Oxaminviolett (Benzidin → 2J) nahe und bestätigt, dass die Industrie das beste Beispiel ausgewählt hat. Auch seine beiden höheren Azohomologen sind substantiv (24,0 und 33,8). Aus der m-Reihe sind nur die beiden höheren substantiv (20 und 29), während in der Br_2-Cleve-Reihe nur der Farbstoff mit 3J mit 22,3 den genannten Schwellenwert überschreitet.

Ein Vergleich innerhalb der Reihen lässt die folgenden Einzelheiten erkennen.

Dibrom-Cleve-Farbstoffe: Ohne Glaubersalz ist schon ihr Aufziehvermögen sehr gering. Mit Glaubersalz zeigen Br_2-Cleve → J und -3J etwas bessere Affinität als die Nachbarfarbstoffe; es sind dieselben, welche auch etwas schwerer löslich sind als ihre Nachbarn. Die Löslichkeitsverhältnisse sind hier von grösserem Einfluss als die Vergrösserung der Molekel.

Die beiden Einzelfarbstoffe Cleve → J und Bromnaphtionsäure → J sind nicht substantiv.

Dichlor-benzidinfarbstoffe: In der o-Reihe fällt bei den Versuchen ohne Salz das Aufziehvermögen und die Affinität (Sub-

[1]) Koll. Z. **63**, 132 (1933).

[2]) Die Substantivitätszahl ist jeweils die Differenz der beiden vorangehenden Zahlen.

stantivität[1])) mit zunehmender Vergrösserung der Molekel ab. Bei den Versuchen mit Salz kann wenigstens gesagt werden, dass die höheren (mit 4 J und 6 J) in Aufziehvermögen und Substantivität hinter dem Anfangsglied zurückbleiben. Durch die Vergrösserung der Molekel wird also hier die Substantivität nicht verbessert, sondern verschlechtert.

In der m-Reihe ist das Umgekehrte der Fall. Betrachten wir z. B. die Versuche mit Glaubersalz, so nimmt sowohl das Aufziehvermögen wie die Substantivität (Affinität) mit zunehmender Vergrösserung zu. Im Versuch ohne Glaubersalz zeigt sich das auch, aber nicht so deutlich, weil bei diesen kleinen Werten die Versuchsfehler (vergl. exp. Teil) auch grösser werden.

Beim Vergleich der o- mit der m-Reihe hat man also den Eindruck, dass der gute substantive ortho-Farbstoff (No. 7) durch die Vergrösserung schlechter, der nicht substantive meta-Farbstoff (No. 10) aber durch die Vergrösserung besser wird. Anders ausgedrückt heisst das, dass die Verschiedenheit der Anfangskomponente mit zunehmender J-Säure-Beladung nach einem Mittelwert hin ausgeglichen wird. Einer solchen Angleichung beider Reihen begegneten wir schon bei der Betrachtung der Farbnuancen.

Im allgemeinen bestätigen also diese azohomologen Reihen das früher bei den Poly-J-Säure-Farbstoffen gefundene Resultat, dass die Vergrösserung keine wesentliche oder eindeutige Verbesserung im Sinne einer Substantivierung mit sich bringt.

V. Welche Einflüsse sind für die Substantivität eines Farbstoffs massgebend?

Vergleicht man die Zahlen für die Substantivitätsgrössen (Tabelle III) mit denen für das Diffusionsvermögen (Tabelle II), so bleibt der Erfahrungssatz bestehen, dass die Substantiven kolloide bzw. langsam diffundierende Substanzen sind. Hingegen müssen nicht alle Kolloide bzw. langsam diffundierenden Substanzen substantiv sein.

Nachdem die Molekulargrösse auf Grund der obigen Versuche als Ursache der Substantivität immer mehr ausschaltet, kommen wir zu dem Schluss, dass Konstitution und Löslichkeitsverhältnisse für die Substantivität oder Nichtsubstantivität von entscheidender Bedeutung sind.

Den Einfluss der Konstitution eines Farbstoffs auf seine Adsorbierbarkeit und Substantivität haben wir an Gruppen isomerer Farbstoffe und andern vergleichbaren Beispielen eingehend geprüft[2]) und als sehr gross befunden. Ob er im einzelnen durch

[1]) Vgl. Fussnote 3 S. 879.

[2]) Helv. **9**, 364 (1926); **14**, 101 (1931); Koll. Z. **63**, 129 (1933).

bestimmte Gruppen, räumlichen Bau, Dipolmoment oder ähnliche Faktoren bedingt ist, bleibt weiter zu untersuchen.

Der Einfluss der Löslichkeit (bzw. einer mässigen Schwerlöslichkeit), welcher auf dem Farbstoffgebiet bisher noch nicht eingehend diskutiert worden ist, spielt aber daneben auch eine wenn auch kleinere Rolle. Über die Beziehungen zwischen Löslichkeit und Adsorption ist einiges aus der Literatur bekannt, und zwar in dem Sinn, dass das Adsorbens einen gelösten Stoff aus seiner Lösung um so stärker adsorbiert, je schwerer löslich er in dem betreffenden Lösungsmittel ist.

Walker und *Appleyard*[1]) beobachteten dies bei der Adsorption von Pikrinsäure aus wässriger und alkoholischer Lösung an Seide und Wolle. *Lundelius*[2]) adsorbierte Jod aus Schwefelkohlenstoff-, Tetrachlorkohlenstoff- und Chloroformlösungen an Kohle und stellte eine mathematische Beziehung auf, welche aus der Adsorptionsisotherme und dem Löslichkeitswert kombiniert ist. Ähnliche Ergebnisse erhielten *Angelescu* und *Comanescu*[3]) für die Adsorption von Pikrinsäure an Kohle. Während hier überall das Lösungsmittel variiert wurde, variierte *N. Sata*[4]) das Adsorptiv (die zu adsorbierende Substanz), indem er die drei Oxy-benzoesäuren, Chinon und Hydrochinon, Mesaconsäure, Citraconsäure und Cyclohexan-p-dion aus wässriger Lösung an Kohle adsorbierte, und ergänzte die Pikrinsäurestudien durch Heranziehung weiterer Lösungsmittel. Er bestätigte allgemein qualitativ, dass Löslichkeit und Adsorbierbarkeit antibat sind, während die quantitative Beziehung von *Lundelius* nur für einfache, nahe verwandte Substanzen erfüllt war.

Es ist wünschenswert, auch Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte in solche Versuchsreihen einzubeziehen, wobei allerdings bei komplizierten und kolloiden Farbstoffen die bekannten Hindernisse im Wege stehen. Wir haben immerhin schon zwei Fälle publiziert[5]), wo die Regel der Antibasie von Löslichkeit und Adsorbierbarkeit deutlich durchbrochen wurde, indem die leichter lösliche Substanz stärker adsorbiert wurde. Z. B. wird das leicht lösliche aminobenzoyl-dehydrothiotoluidin-sulfosaure Natrium (ohne Salz) stärker an Baumwolle adsorbiert als das entsprechende schwerer lösliche Nitrobenzoyl-derivat. Hier ist eben die Konstitution das Wesentliche. Wir sind weiter der Meinung, dass man überhaupt zwei Arten (oder Grenzfälle) der Adsorption unterscheiden sollte und möchten auf Grund bisheriger Beobachtungen folgenden Satz zur Diskussion stellen: Wenn eine Substanz nur wegen ihrer Schwerlöslichkeit adsorbiert wird, so ist die Adsorption weitgehend reversibel, d. h. die adsorbierte Substanz wird leicht wieder ausgewaschen. In den Fällen aber, wo die Adsorption vorwiegend konstitutiv bedingt ist, ist die Reversibilität gestört; die adsorbierte Substanz haftet fester und wir haben eine eigentliche Substan-

[1]) Soc. **69**, 1334 (1896).
[2]) Koll. Z. **26**, 145 (1920).
[3]) Koll. Z. **44**, 288 (1928).
[4]) Koll. Z. **49**, 275 (1929).
[5]) Koll. Z. **63**, 135 (1933); dort sind die weiteren Hinweise gegeben.

tivität, ganz gleichgültig, ob es sich um einen Farbstoff oder um eine farblose Substanz handelt. Wir hoffen, bald weiteres Material zu dieser Frage beitragen zu können.

VI. Ausflockung der Farbstoffe durch Säure und Salz.

a) Verhalten gegen Säure.

Für den Zustand einer Farbstofflösung ist auch ihre Fällbarkeit oder Veränderlichkeit durch Säuren charakteristisch. Je 5 cm³ der 0,15-proz. kalten Lösungen wurden zunächst mit 1 cm³ 10-proz. Essigsäure versetzt. Eine Fällung trat in einer Viertelstunde nirgends ein, nur die Farbe veränderte sich bei einigen. Am charakteristischten war die Änderung bei dem substantivsten Farbstoff o,o'-Dichlor-benzidin → 2J, dessen violette Lösung blauer und etwas trübe wurde. Die weiteren Einzelheiten über diese und die folgenden Erscheinungen sind aus der Diss. *O. Braun* (Basel 1933) zu ersehen.

Dann wurde noch je 1 cm³ 10-proz. Salzsäure zugegeben. Bei den Dibrom-Cleve-Farbstoffen zeigte sich mit zunehmender Grösse eine wachsende Empfindlichkeit gegen Säure: Farbstoff mit J nicht verändert, mit 2J wird violetter, mit 3 und 4J fein verteilter Niederschlag. Die Dichlor-benzidin-farbstoffe werden durch Salzsäure alle vollständig gefällt.

b) Verhalten gegen Kochsalz.

Bei typischen Kolloiden kann man oft eine Minimalkonzentration von Salz angeben, welche in einer gegebenen Zeit vollständige Flockung hervorruft. Auch bei einem Farbstoffpaar (o-Tolidin → 2 Naphtionsäure und dem m-Analogon) wurden von *C. Robinson* und *H. A. T. Mills*[1]) solche Fällungen ausgeführt. Die Flockung des o-Farbstoffs trat ein, wenn die Endkonzentration 0,16 Mol Kochsalz pro Liter betrug, während der m-Farbstoff sogar mit 2,30 Mol nicht vollständig ausgeflockt wurde.

Wir versetzten — etwas abweichend von den Bedingungen der genannten Autoren — 2 cm³ der 0,15-proz. Farbstofflösungen mit 4 cm³ verschiedener Kochsalzlösungen und betrachteten die Veränderung nach verschiedenen Zeiten. Da die Ergebnisse nicht sehr charakteristisch waren, sei aus den ausführlichen Tabellen in der Diss. *O. Braun* nur folgendes kurz zusammengefasst: Am leichtesten fällbar ist der Farbstoff o,o'-Dichlor-benzidin → 2J, welcher auch die grösste Substantivität und die grösste Empfindlichkeit gegen Säuren zeigt. m,m'-Dichlor-benzidin → 2J ist in dieser Gruppe am schwersten fällbar; in der m-Reihe nimmt die Fällbarkeit mit zunehmender Grösse zu. In der Dibrom-Cleve-Reihe scheint die Fällbarkeit antibat der Löslichkeit zu sein, soweit man dies beurteilen kann.

Experimenteller Teil.

Da die Ausführung der Versuche im wesentlichen aus dem theoretischen Teil ersichtlich ist, sollen nur noch einige Einzelheiten über die Bestimmung der Substantivität der Farbstoffe gegen Baumwolle angegeben werden.

Gehaltsbestimmung: Um gleiche absolute Mengen der Farbstoffe unabhängig von ihrem Wassergehalt abwägen zu können, wurde jeder Farbstoff mit 0,1-n. Titantrichlorid auf seinen Reingehalt titriert[2]). Die Titrationen verliefen in der Regel normal; bei denjenigen Farbstoffen, welche durch Salzsäure gefällt wurden, war zuvor ein Zusatz von 10 bis 20 cm³ Alkohol zweckmässig, wodurch eine Ausfällung in den meisten Fällen

[1]) Proc. Royal Soc. A **131**, 583 (1931).

[2]) Vgl. *P. Ruggli*, Praktikum der Färberei und Farbstoffanalyse, S. 188 (München 1925).

vermieden werden konnte. In denjenigen Fällen, wo ein Übertitrieren zur Entfärbung nötig war, wurde mit Methylenblau zurücktitriert.

Aufziehversuche: Von jedem Farbstoff wurde ein Liter Lösung angesetzt, der 1,500 g 100-proz. Farbstoff enthielt, also einer 0,15-proz. Lösung entsprach. War der Farbstoff nicht 100-prozentig, so wurde entsprechend mehr abgewogen. Je 100 cm^3 wurden in 7 Färbebecher abpipettiert und im elektrisch geheizten Glycerinbad zum Kochen erwärmt. Die Verdampfung wurde durch eine Serie von aufgesetzten Rundkolben verhindert, welche von kaltem Wasser durchströmt waren. Von den 7 Parallelversuchen wurden drei als Blindversuche ohne weiteren Zusatz belassen; ihr Inhalt diente zur Kontrolltitration. In zwei weitere Becher wurden je 5,00 g lufttrockenes Baumwollgarn in Strangform unter die Flotte eingeführt, in die zwei letzten Becher 1 Minute vor Zugabe der Baumwolle ausserdem je 1 g wasserfreies Natriumsulfat.

Das notwendige kurze Umrühren wurde zu Beginn der Versuche in Abständen von 1 Minute fünfmal 10 Sekunden lang ausgeführt. Da der Kolben also im ganzen 50 Sekunden offen blieb, wurden die geringen Verdampfungsverluste dadurch ausgeschaltet, dass alle Becher — auch die Kontrollversuche — gleich behandelt wurden. Nach dem letzten Umrühren wurden die Stränge mit einem kurzen Glasstab beschwert, damit sie völlig untertauchten.

Nach einstündigem Kochen wurden mit der Pipette je 50 cm^3 aus allen 7 Bechern entnommen und der Gehalt titriert. Die Becher mit den Restlösungen der Blindversuche wurden dann mit einem Uhrglas bedeckt, da ihr Inhalt bei der späteren Bestimmung der „Abziehbarkeit" als Vergleichslösung diente. Die Titrationsergebnisse der Aufziehversuche wurden auf den Mittelwert der 3 Blindversuche (= 100%) bezogen und somit zunächst der in der Lösung verbliebene Farbstoff in Prozenten bestimmt. Die Differenz von 100 ergab den Aufziehwert in Prozent der gesamten Farbstoffmenge.

Abziehbarkeit: Nach dem erwähnten Abpipettieren der Lösung wurden die Stränge gut ausgerungen, zur Entfernung mechanisch anhaftender Farbflotte in 50 cm^3 kaltem destilliertem Wasser eine Minute gespült, wieder ausgerungen und für die Abziehprobe in einem Becher mit 100 cm^3 kochend heissem destilliertem Wasser übergossen. Nach Zudecken mit einem Uhrglas blieben die Stränge im erkaltenden Bade 24 Stunden liegen, dann wurde der abgezogene Anteil bestimmt. Wegen der geringen in dieser Lösung befindlichen Farbstoffmenge ist die Titration hier nicht zweckmässig; die Abziehflotten wurden daher kolorimetrisch mit einer Standardlösung verglichen, welche durch entsprechendes Verdünnen der Blindversuche erhalten war.

Genauigkeit: Die Aufziehversuche sind durchwegs gut reproduzierbar. Die Abziehwerte findet man bei substantiven Farbstoffen ebenfalls recht konstant, hingegen zeigen sie bei den Nicht-Substantiven d. h. den Substanzen mit niedrigen Aufziehwerten eine gewisse Streuung. Dies beruht auf einer unvermeidlichen kleinen Fehlerquelle, welche darin besteht, dass der Strang vor der Abziehprobe durch kurzes kaltes Spülen und Ausringen von der anhaftenden Flotte befreit werden muss. Wenn nun die Haftfestigkeit sehr gering ist, kann schon beim kurzen Spülen ein merkliches Abziehen eintreten. Doch spielt dieser kleine Fehler, der nach keiner Methode zu umgehen ist, praktisch keine Rolle, da die nicht substantiven Verbindungen in diesem Zusammenhang wenig Interesse verdienen und kleine Abweichungen daher belanglos sind.

Curriculum vitae.

Am 1. Februar 1906 wurde ich, *Oskar Braun*, in Wyhlen (Baden) als Sohn des Kaufmanns Karl Braun und der Regina geb. Brugger geboren.

Nach der Volksschule besuchte ich drei Jahre das Progymnasium der Lender'schen Lehranstalt in Sasbach (bei Achern, Baden). 1920 siedelte ich nach Freiburg (Baden) über und besuchte das dortige Friedrichsgymnasium und erwarb daselbst an Ostern 1926 die Maturität.

Im Sommersemester 1926 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel, um Chemie zu studieren. Bis zum ersten chemischen Vorexamen, das ich im April 1929 bestand, arbeitete ich in der anorganisch-chemischen Anstalt unter Herrn Prof. Dr. F. Fichter. Die Arbeiten in der organisch-chemischen Anstalt unter Herrn Prof. Dr. H. Rupe schloss ich ab mit dem zweiten Vorexamen im Oktober 1930. Anschliessend begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Ruggli vorliegende Doktorarbeit, die ich zu Ende des Wintersemesters 1932/33 abschloss.

Ich möchte an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer für seine Ratschläge und seine Anleitung bestens danken.

Während meinen Studien besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Dozenten: A. L. Bernoulli, F. Bürki, H. Erlenmeyer, F. Fichter, A. Hagenbach, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn, H. Veillon.

Allen diesen Herren spreche ich für ihre Belehrungen meinen verbindlichsten Dank aus.